

OPTICAL GLASS

Publication number: JP57056344 (A)

Publication date: 1982-04-03

Inventor(s): NAKAHARA MUNEKO

Applicant(s): OBARA OPTICAL GLASS

Classification:

- international: C03C3/068; C03C 3/14; C03C3/062; C03C 3/12; (IPC1-7): C03C3/14; C03C3/30

- European:

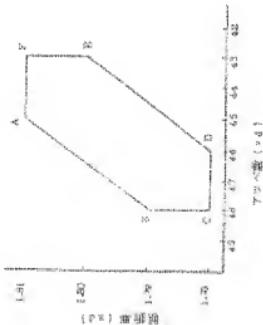
Application number: JP19800128541 19800918

Priority number(s): JP19800128541 19800918

Abstract of JP 57056344 (A)

PURPOSE: To reduce a change in the spectral transmittance and to enhance the light transmitting performance, etc. in a shorter wavelength region by providing a specific composition contg. B2O3, SiO2, 1-3% Y2O3, Gd2O3, La2O3, Nb2O5, etc. and regulating the refractive index and Abbe's number to values in a specified regulation.

CONSTITUTION: This optical glass has a composition consisting of, by wt., 28-30% B2O3, 1-3% SiO2, 44-51% La2O3, 0-12% Y2O3, 0-10% Gd2O3 (2-12% Y2O3+Gd2O3), 4-7% ZrO2, 3-10% Nb2O5, 0-0.5% R2O (R=Li, Na or K), 0-8.12% SrO, 0-8.12% BaO, 0-<2% ZnO, 0-1% Al2O3 (0-<2% SrO+BaO+Al2O3), 0-0.1% As2O3 and/or Sb2O3, 0-2% SnO2 and 0-5% WO3. The refractive index (nD) and Abbe's number (nD) of this glass are regulated to values in the region formed by connecting points A, B, C, D, E, F. This glass is inexpensive and has superior chemical durability, phase inseparability and meltability.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭57-56344

⑬ Int. Cl.³ 識別記号 厅内整理番号 ⑭ 公開 昭和57年(1982)4月3日
 C 03 C 3/14 3/30 1 0 1 6674-4G 6674-4G
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 光学ガラス

⑯ 特 願 昭55-128541
 ⑰ 出 願 昭55(1980)9月18日

⑯ 発明者 中原宗雄

相模原市小山1丁目15番46号
 ⑰ 出願人 株式会社小原光学硝子製造所
 相模原市小山1丁目15番30号

明細書

1. 発明の名称 光学ガラス

2. 特許請求の範囲

重量パーセントで、 B_2O_3 28~30%， SiO_2 1~3%， La_2O_3 4~5.1%， Y_2O_3 0~1.2%， Gd_2O_3 0~10%，但し、 $Y_2O_3+Gd_2O_3$ 2~12%， ZrO_2 4~7%， Nb_2O_5 3~10%， R_2O ($R=Li$ ， Na および K) 0~0.5%， SrO 0~2%未満， BaO 0~2%未満， ZnO 0~2%未満， Al_2O_3 0~1%，但し、 $SrO+BaO+ZnO+Al_2O_3$ 0~2%未満， As_2O_3 および／または Sb_2O_3 0~0.1%， SnO_2 0~2%，および WO_3 0~5%の組成からなり，屈折率 (n_d) およびアーベ数 (v_d) が、

$A (n_d=1.81, v_d=45)$ ， $B (n_d=1.79, v_d=48)$ ， $C (n_d=1.78, v_d=48)$ ， $D (n_d=1.78, v_d=46)$ ， $E (n_d=1.80, v_d=43)$ および $F (n_d=1.81, v_d=43)$ の6点を結んだ領域内にあることを特徴とする光学ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、屈折率 (n_d) およびアーベ数 (v_d) が、第1図に示すように、A，B，C，D，E をおよびFの6点を結んだ領域内にあり、溶融条件による分光透過率の変動が小さく、屈折率による光線の透過性能、化学的耐久性、非分相性および耐候性に優れ、しかも、 Ta_2O_5 を含有しない新規な組成の光学ガラスに関する。

従来、上記領域内の光学恒数を有する光学ガラスとしては、イ、特開昭48-23809号、ロ、同48-37410号、ハ、同51-2717号、ニ、同52-14607号、ホ、同52-15510号、およびヘ、同52-152910号等の公報によつて、数多くの光学ガラスが知られているが、上記公報に示された従来の光学ガラスは、下記のいずれかの1または2以上の欠点を有している（下記括弧内の記号、該当するガラスが記載されている上記公報を示す）。

1. 溶融条件により分光透過率が変動しやすい（イ、ニ、ヘ）。

II. 紫外領域の光線透過性能が劣る(イ. ニ. ハ.)。

III. SiO_2 を比較的多く含有するため溶融性が悪い(イ.)。

IV. SiO_2 を全く含有しないために成形温度域における粘性が低くすぎて、成形の際に、ガラスが不均質になり易い(イ. ロ. ハ. ホ.)。

V. Yb_2O_3 を含有するため、 $820\sim1090$ nm の光線透過領域に強い吸収が現われ、光学ガラスとしての使用に制限を受ける(ロ.)。

VI. 二価金属酸化物を比較的多量に含有するため、化学的耐久性が悪い(イ. ロ.)。

VII. 人体に有害な CdO を含有する(イ. ロ.)。

VIII. 溶融時に、分相を起こしたり、鉛融成分が多量に揮発したりして均質なガラスを得難い(ロ.)。

IX. 原料費の高い Ta_2O_5 や GeO_2 あるいは多量の Ga_2O_3 を含むため、経済的に不利である(イ. ハ. ニ. ホ. ハ.)。

本発明者は、従来のガラスにみられる上記欠点

(3)

上記のとおり、各成分の組成範囲を限定した理由は、つぎのとおりである。

B_2O_3 は、本発明の光学ガラスにおいては、所望の特性を付与するため必要欠くべからざる成分であるが、前記の光学恒数を満足させるためには、その量が $2.8\sim3.0$ % の範囲でなければならない。

SiO_2 は、ガラスの粘性を高め、化学的耐久性を向上させる効果があるが、その量が 1 % 未満では効果が十分でなく、また、 3 % を超えると失透傾向が増大する。

La_2O_3 は、本発明の目的とする光学恒数を満足させるためには、多量に含有させなければならない重要な成分であるが、その量が 4.4 % 未満では、失透傾向を減少しかつ光学恒数を満足させることが困難となり、また、 5.1 % を超えると失透傾向が増大する。

Y_2O_3 は、屈折率およびアッペ数を高めると同時に、失透傾向を減少させる効果を有するが、その量が 1.2 % を超えると失透傾向を増大させ、未溶融物を生じたりして均質なガラスを得難くなる。

を総合的に改良する目的で観察試験研究を重ねた結果、 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ (および/または Ge_2O_3) - $\text{ZrO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系において、従来のガラスより短波長域の光線透過性能が優れており、溶融条件による分光透過率の変動が小さく、低比重であり、また、化学的耐久性、非分相性および溶融性に関して優れた特性を有するガラスをみいだし、本発明をなすに至つた。

上記目的を達成するための本発明にかかる光学ガラスの組成範囲は、重量パーセントでつぎのとおりである。

B_2O_3 $2.8\sim3.0$ %, SiO_2 $1\sim3$ %, La_2O_3 $4.4\sim5.1$ %, Y_2O_3 $0\sim1.2$ %, Ge_2O_3 $0\sim1.0$ %, 但し、 $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Ge}_2\text{O}_3$ $2\sim1.2$ %, ZrO_2 $4\sim7$ %, Nb_2O_5 $3\sim1.0$ %, R_2O ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}$ および K) $0\sim0.5$ %, SrO $0\sim2$ % 未満, BaO $0\sim2$ % 未満, ZnO $0\sim2$ % 未満, Al_2O_3 $0\sim1$ %, 但し, $\text{SrO}+\text{BaO}+\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ $0\sim2$ % 未満, As_2O_3 および/または Sb_2O_3 $0\sim0.1$ %, SnO_2 $0\sim2$ %, および WO_3 $0\sim5$ %。

(4)

る。

Ge_2O_3 は、 Y_2O_3 と同様に屈折率およびアッペ数を高めると同時に、失透傾向を減少させる効果を有するが、その量が 1.0 % を超えると経済的に好ましくない。

また、 Y_2O_3 と Ge_2O_3 の 1 成分または 2 成分の合計量が 2 % 未満であると失透傾向が大きく、 1.2 % を超えると失透傾向を増大させたり、経済的効果を損なつたりするので好ましくない。

ZrO_2 は、屈折率を高め、失透傾向を抑制し、化学的耐久性を向上させる効果を有するが、その量が 4.4 % 未満ではその効果が十分でなく、 7 % を超えると、失透傾向を増大させたり、未溶融物を生じたりして均質なガラスを得難くなる。

Nb_2O_5 は、屈折率を高め、失透傾向を減少させ、化学的耐久性を向上させるとともに、アッペ数を小さくするのでアッペ数の調整にきわめて有効な成分であるが、 Nb_2O_5 の量が $3\sim10$ % の範囲外では、本発明の目的とする光学恒数を満足できなくなる。

以下に述べる成分は、本発明のガラスに不可欠ではないが、ガラスの光学組成の調整や溶融性、化学的耐久性、耐矢透性等の改善のため、必要に応じ、追加することができる。すなわち、 BaO (Li_2O , Na_2O および K_2O) は、ガラス原料バッヂの溶融の際に、 SiO_2 原料の溶融を容易にする効果を有するが、これらの 1 成分または 2 成分以上の合計量が 0.5% を超えると失透傾向が極端に増大するので好ましくない。 SrO , BaO および ZnO は、同様に SiO_2 原料の溶融を容易にし、かつ、アツベ数を増大させる効果があるが、それぞれの量が 2% 以上では失透傾向が増大する。

Al_2O_3 は、化学的耐久性を向上させ、かつ、ガラス溶融の際に、 SiO_2 原料の溶融を促進する効果を有するが、その量が 1% を超えると失透傾向が増大する。さらに、 SrO , BaO , ZnO および Al_2O_3 の 1 成分または 2 成分以上の合計量が 2% 以上になると失透傾向が増大するので好ましくない。 As_2O_3 および / または Sb_2O_3 は、溶融の際に、ガラスの消色剤として働くが 0.1% を超える

と失透しやすくなる。

SnO_2 は、ガラスの失透傾向を抑制し、化学的耐久性を向上させる効果を有するが 2% を超えるとガラスの着色の原因になる。

WO_3 は、屈折率を高め、失透傾向を抑制する効果があるが 5% を超えるとガラスの着色が増大する。

つぎに、本発明にかかる光学ガラスの実施例例および既知の光学ガラスの組成例を表 1 および表 2 に示し、それぞれの組成例につき、光学組成 (n_d , v_d)、溶融条件による分光透過率の変動、化学的耐久性、分相性および溶融性を併記した。

溶融条件による分光透過率の変動は、溶融条件の異なる同一組成の二試料。すなわち、1300°C で 1 時間溶融後 1100°C で 1 時間保満し、キャストして得た試料 (a) と、1300°C で 2 時間溶融後 1100°C で 1 時間保満し、キャストして得た試料 (b) とについてそれぞれの試料 (厚さ 1.0 mm) の 80% 透過率を示す光軸波長 λ と試料 (a)、側面の上記波長の変動幅 $\Delta\lambda$ によって表示した。化学的耐久性は、日本光学耐久工芸会規格による耐酸

例

性試験の結果を同規格の表示法で表示した。

これらの表から明らかなるとおり、本発明の光学ガラスは、一般に、80% 透過率を示す光軸波長が既知の光学ガラスよりも短波長域にあるとともに試料 (a)、側面の変動幅 $\Delta\lambda$ が小さい。さらに、本発明の光学ガラスは、化学的耐久性が優れており、既知の光学ガラスにみられる耐記分相性や溶融性の問題も解決されている。

上述のとおり、本発明の光学ガラスは、 n_d および v_d が第 1 図における A, B, C, D, E および F の 6 点で囲まれる範囲にあり、従来のガラスに比較して着色が少なく、溶融条件の変化による分光透過率の変動が実質的になく、化学的耐久性、非分相性および溶融性に関する優れた特性を有し、しかも、高価な原料である Ta_2O_5 や GeO_2 を含有しないので経済的に優れて有利に生産し得る。

なお、本発明の光学ガラスは、原料を調合したバッヂを白金のつば等に投入して 1200 ~ 1300°C で溶融し、脱泡、攪拌を行なつて均質化した後、温度を下げ、金型等にキャストし、

(a)

強冷することにより容易に製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明にかかる光学ガラスの光学組成の領域を示す。

出願人 株式会社 小原光学硝子製造所

表 1 実 録 例											
ガラス組成 (単位 重量%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	B ₂ O ₃	29	28	30	29.5	29.5	29	29.5	29	29.5	29
	SiO ₂	2	3	2	1	2.5	2	2.5	2.5	2.5	2.5
	La ₂ O ₃	4.7	4.8	4.9	4.9.5	4.4	4.6	4.7	4.6	4.8	4.7.5
	Y ₂ O ₃	7	8	6	7	11	7	6	—	5	—
	Gd ₂ O ₃	4	—	3	—	—	—	5.5	10	5	8
	ZrO ₂	5	6.5	6.5	6.5	6	6.5	7	4	6.5	—
	Nb ₂ O ₅	6	6.5	3.5	6.5	6.5	10	3	5.5	6	6.5
	その他	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
光学恒数	n _d v _d	1.7954 46.2	1.7998 45.1	1.7862 47.6	1.8033 45.2	1.7901 45.3	1.8074 43.3	1.7838 47.9	1.7925 45.8	1.7876 46.7	1.7937 45.3
80%透過率を示す 光波波長λ (nm)	試料(A) 試料(B)	3.74 3.76	3.76 3.77	3.75 3.78	3.78 3.78	3.75 3.74	3.80 3.81	3.74 3.76	3.75 3.78	3.76 3.76	3.75 3.75
Δλ (nm)	—	2	1	3	0	—	1	1	2	3	0
化学的耐久性 分相性 溶融性	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	(3) 左し 良好	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —

(1)

表 1 実 録 例											
ガラス組成 (単位 重量%)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
	B ₂ O ₃	29	29	29	28.5	29.5	29	28	28.5	29.5	29.5
	SiO ₂	2.5	2	2	2.5	2.5	2	1.5	1.5	2.5	2.5
	La ₂ O ₃	5.1	4.6	4.6	47.5	46.5	48	46.5	46.5	47.5	46.5
	Y ₂ O ₃	4.5	12	5	7.5	4	8.5	11	9	6	—
	Gd ₂ O ₃	—	—	5	—	2.5	3	—	—	5	10
	ZrO ₂	6.5	6	5	6	5	6	6.5	6	6.5	4
	Nb ₂ O ₅	6.5	5	8	8	10	3.5	6.5	8.5	3.5	6
	その他	—	—	—	—	—	—	—	—	BaO 1.5	ZnO 1.5
光学恒数	n _d v _d	1.7969 45.3	1.7960 46.5	1.7996 45.8	1.8032 44.1	1.7990 45.7	1.7918 47.6	1.8091 45.1	1.8100 44.0	1.7856 47.7	1.7897 46.4
80%透過率を示す 光波波長λ (nm)	試料(A) 試料(B)	3.75 3.76	3.77 3.78	3.76 3.75	3.76 3.76	3.79 3.77	3.75 3.78	3.76 3.74	3.77 3.79	3.76 3.75	3.78 3.76
Δλ (nm)	—	1	1	1	0	2	3	2	2	1	2
化学的耐久性 分相性 溶融性	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	(3) 左し 良好	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —

(2)

		実験例									
ガラス組成 (単位 質量%)	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
	B ₂ O ₃	29.5	29	29	29	29.5	29	29	29	29	
	SiO ₂	2.5	1.5	2	2	2.5	2.5	2	2	2	
	La ₂ O ₃	4.9	4.7	4.6	4.7	4.6.5	5.0	4.6	4.6	4.6	
	Y ₂ O ₃	—	5	6	7	2	2	6.5	6.5	6.5	
	Gd ₂ O ₃	9	6	5	4	9	—	3	3	3	
	ZrO ₂	4.5	6	5	5	6.5	6.5	6.5	6	6	
	Nb ₂ O ₅	4	4	5	5	3.5	7	3.5	5	5	
	其の他	ZnO 1.5	ZnO 0.5	SiO ₂ 2	Al ₂ O ₃ 1	ZnO 1	BrO 1	ZnO 0.5	ZnO 1.9	ZnO 0.9	
		BrO 1.5				WO ₃ 1.5	BrO 1	K ₂ O 1.5	BrO 1	SiO ₂ 1	
光学値数	n _d r _d	1.7804 47.6	1.7923 47.2	1.7915 46.4	1.7871 46.9	1.7859 47.3	1.7825 46.4	1.7881 45.0	1.7882 46.2	1.7904 46.2	
80%透過率を示す 光波波長λ (nm)	試料(A) 37.7	37.8 37.7	37.7 37.6	39.0 39.2	38.2 38.1	37.6 37.7	38.1 38.3	39.2 39.5	37.8 37.6	37.6 37.5	
Δλ (nm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
化 学 的 耐 久 性	—	—	—	—	—	(3)	—	—	—	—	
分 相 性	—	—	—	—	—	なし	—	—	—	—	
溶 漬 性	—	—	—	—	—	良好	—	—	—	—	

(3)

表 2 氏知の光学ガラスの組成例											
ガラス組成 (単位 質量%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	B ₂ O ₃	23.0	25	30.1	27	32.79	30	30	30	30	24
	SiO ₂	6.8	—	—	2	—	—	—	—	—	—
	La ₂ O ₃	31.5	25	40.2	36.5	43.54	49	30	30	15	—
	Y ₂ O ₃	—	—	8	—	10.97	—	—	—	—	—
	Gd ₂ O ₃	28.4	20	—	—	—	—	—	—	20	11
	ZrO ₂	8.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Nb ₂ O ₅	—	—	1	2	—	—	—	—	8	—
	Ta ₂ O ₅	—	10	13	17	4.31	13	2	—	—	—
	ZnO	—	20	7	7.7	1.25	—	—	—	—	—
光学値数	n _d r _d	1.7992 46.5	1.7865 46.4	1.7855 46.9	1.7936 44.5	1.7837 47.7	1.7885 47.7	1.7973 44.6	1.7954 42.3	—	—
80%透過率を示す 光波波長λ (nm)	試料(A) 41.1	40.7	39.2	39.0	37.5	—	—	—	—	—	—
試料(B) 42.3	41.5	40.1	39.7	37.8	—	—	—	—	—	—	—
Δλ (nm)	—	1.2	8	9	7	3	—	—	—	—	—
化 学 的 耐 久 性	(3)	(4)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(4)	—
分 相 性	有	無	無	無	無	少	有	有	—	—	—
溶 漬 性	難	良	良	良	良	良	良	良	良	良	—
考	未溶物 無色 經濟性 が悪い	低粘性 經濟性 が悪い	低粘性 經濟性 が悪い	低粘性 經濟性 が悪い	經濟性 が劣る が悪い	均質性 が悪い が低粘性	近赤外吸 収 經濟性 が悪い	有 經濟性 が悪い	有 經濟性 が悪い	有 經濟性 が悪い	—

第 1 図

